

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-096169

(43)Date of publication of application : 14.04.1989

(51)Int.Cl.

C07D213/04

C07D213/20

C07D213/79

C07D213/81

C07D213/84

C08F 4/00

C08F 4/06

C08G 59/50

(21)Application number : 62-255388

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 09.10.1987

(72)Inventor : NAKANO SHINJI
TSUTSUI KOICHI
ENDO TAKESHI

(54) NOVEL BENZYLPIRIDINUM SALT

(57)Abstract:

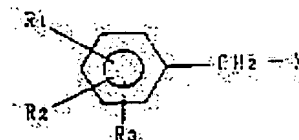
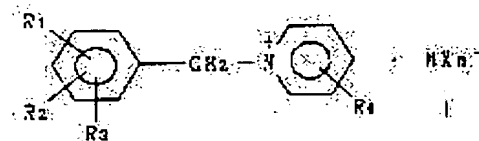
NEW MATERIAL: A benzylpyridinium salt shown by formula I (R₁, R₂ and R₃ are H, halogen, alkyl, alkoxy, nitro, amino or hydroxy; R₄ is H, alkyl, cyano, alkoxy carbonyl or carbamoyl with the proviso that when R₁, R₂ and R₃ are simultaneously H, cyano group at the 4-position does not mean; M is As, Sb, B or P; X is halogen; n is 4 when M is B and n is 6 when M is not B).

EXAMPLE: 1-(4-Methoxybenzyl)-4-cyanopyridinium hexafluoroantimonate.

USE: Useful as a thermally latent cationic polymerization initiator.

Suitable for uses utilizing thermally latent properties such as a curing agent for epoxy resin of one-pack type.

PREPARATION: A pyridine shown by formula II is quaternized with a substituted benzyl halide shown by formula III and a halide anion of formed pyridinium halide is replaced with MX_n⁻ ion to give a compound shown by formula I.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2519480号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 7 月 31 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 5 月 17 日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 D 213/04

C 0 7 D 213/04

213/20

213/20

213/79

213/79

213/81

213/81

213/84

213/84

発明の数 1 (全 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願昭62-255388

(22) 出願日

昭和62年(1987)10月9日

(65) 公開番号

特開平1-96169

(43) 公開日

平成1年(1989)4月14日

(73) 特許権者 999999999

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者

仲野 伸司

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本
ペイント株式会社内

(72) 発明者

筒井 晃一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本
ペイント株式会社内

(72) 発明者

遠藤 剛

神奈川県横浜市旭区サチガ丘143-13

(74) 代理人

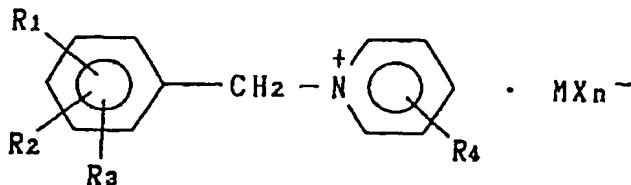
弁理士 赤岡 迪夫

審査官 内藤 伸一

(54) 【発明の名称】 新規ベンジルピリジニウム塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式



のベンジルピリジニウム塩。

式中、R₁、R₂およびR₃は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ニトロ、アミノ、またはヒドロキシであり、R₄は水素、アルキル、シアノ、アルコキシカルボニル、またはカルバモイルであり（ただし、R₁、R₂およびR₃は同時に水素を意味しない。）、

MはAs、Sb、BまたはPであり、

Xはハロゲンであり、

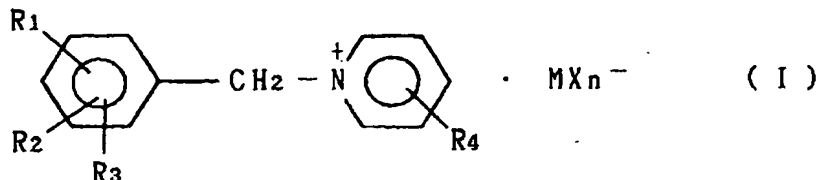
nはMがBである時は4であり、他の場合は6である。

【発明の詳細な説明】

本発明の背景

これまでカチオン重合し得るモノマーのカチオン重合反応の開始剤としては、塩化アルミニウム等のフリーデルクラフト触媒、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、光で開裂するオニウム塩（イオウ、セレン、テルル）またはジアリルヨードニウム塩、熱的に開裂する芳

香族または脂肪族スルホニウム塩などが知られている。これらのうち熱的に開裂してカルボニウムカチオンを生じ得る開始剤（熱潜在性カチオン開始剤）は、例えば一液型エポキシ樹脂の硬化剤として使用すると常温では反応せず、120℃以上のような高温において重合反応を開始させるので、ポットライフおよび貯蔵安定性を向上させる硬化剤として注目されている。特開昭58-37003および同58-37004参照。しかしながらスルホニウム塩型開始



のベンジルピリジニウム塩を提供する。

式中、 R_1, R_2 および R_3 は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ニトロ、アミノ、またはヒドロキシである。

R_4 は水素、アルキル、シアノ、アルコキシカルボニル、またはカルバモイルである。ただし、 R_1, R_2 および R_3 は同時に水素を意味しない。

M はAs, Sb, BまたはPである。

X はハロゲンである。

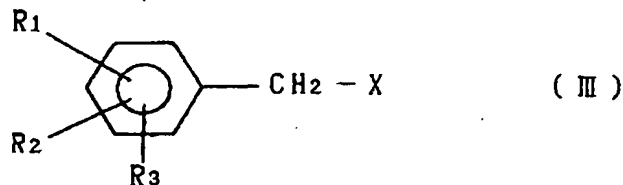
n は M がBである時は4であり、他の場合は6である。

式Iにおいて、アルキルおよびアルコキシの炭素数は好ましくは4以下であり、 R_1, R_2 および R_4 のうち少なくとも一つは水素であり、残りは水素以外の基であることが好ましい。

式Iの化合物は、式II



(式中、 R_4 は前記に同じ。)のピリジンを、式III



(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ および X は前記に同じ。)の置換ベンジルハライドで4級化し、生成するピリジニウムハライドのハライド陰イオンを MX_n^- イオンで交換することによって合成することができる。すなわち、式Iのピリジニウム塩に対応するピリジニウムハライドに、 MX_n^- イオンのアルカリ金属塩を反応させることによって式Iの化合物が得られる。

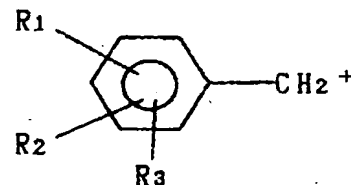
式Iの化合物は、温度が上昇するとき開裂して対応するカルボニウムカチオン、式

剤は副生するイオウ化合物が悪臭を発し、使用面で制約を受ける。

そこで本発明は、このような欠点のない熱潜在性カチオン重合開始剤として使用し得る新規なベンジルピリジニウム塩を提供することを課題とする。

本発明の開示

本発明は、式I



を生じ、オレフィン類、ビニルエーテル、スチレン誘導体、ジエン類、カルボニル化合物、環状エーテル、エポキシド、環状エステル、環状アミドなどのカチオン重合し得るモノマーの重合連鎖反応を開始させる。しかし常温では殆ど不活性であるが、加熱して始めて開始剤としての機能を発揮するので、例えば一液型エポキシ樹脂の硬化剤などその熱潜在性を利用する用途に適している。

実施例1

1-(4-メトキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート

4-メトキシベンジルクロライド14.094g (0.09モル)と4-シアノピリジン3.123g (0.03モル)とをメタノール40mlに溶解し、40℃で3日間かきまぜた。反応終了後溶媒を減圧留去し、残渣へ水-エーテルを加え、未反応原料をエーテル層へ抽出し、塩化物を含む水層へヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム7.764g (0.03モル)を加え、生成する沈澱を吸引口過し、洗浄、乾燥して題記化合物を得た。

m. p. 152-154℃

$^1\text{H-NMR}$ によるスペクトル

δ 3.84 (s, 3H, CH_3), 6.14 (s, 2H, CH_2), 7.07-7.04 (d, 2H, Ph), 7.62-7.65 (d, 2H, Ph), 8.75 (s, 2H, Py), 9.52-9.54 (d, 2H, Py)

実施例2

1-(4-メチルベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート

4-メチルベンジルクロライド12.654g (0.09モル)と4-シアノピリジン3.123g (0.03モル)をメタノール40mlに溶解し、40℃で3日間かきまぜた。反応終了後溶媒を減圧留去し、残渣へ水-エーテルを加え、未反応原

料をエーテル層へ抽出し、塩化物を含む水層へヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム7.764g (0.03モル)を加え、生成する沈澱を吸引口過し、洗浄、乾燥して題記化合物を得た。

m. p. 169.5-171°C

実施例3

1-(4-*t*-ブチルベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート

4-*t*-ブチルベンジルクロライド16.443g (0.09モル)と4-シアノピリジン3.123g (0.03モル)をメタノール40mlに溶解し、40°Cで3日間かきまぜた。反応終了後溶媒を減圧留去し、残渣へ水-エーテルを加え、未反応原料をエーテル層へ抽出し、塩化物を含む水層へヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム7.764g (0.03モル)を加え、生成する沈澱を吸引口過し、洗浄、乾燥して題記化合物を得た。

m. p. 120-124°C

実施例4

1-(4-*t*-ブチルベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロフォスフェート

実施例3において、ヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウムの代わりにヘキサフルオロリン酸ナトリウム3.527g (0.021モル)を使用し、題記化合物を得た。m. p. 188-191°C

実施例5

1-(4-*t*-ブチルベンジル)-4-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート

実施例3において、ヘキサフルオロアンチモン酸ナト

リウムの代わりにテトラフルオロホウ酸ナトリウム2.306g (0.021モル)を使用し、題記化合物を得た。m. p. 215-218°C

実施例6

1-(4-クロロベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート

4-クロロベンジルクロライド14.493g (0.09モル)と4-シアノピリジン3.123g (0.03モル)をメタノール40mlに溶解し、40°Cで3日間かきまぜた。反応終了後溶媒を減圧留去し、残渣へ水-エーテルを加え、未反応原料をエーテル層へ抽出し、塩化物を含む水層へヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム7.764g (0.03モル)を加え、生成する沈澱を吸引口過し、洗浄、乾燥して題記化合物を得た。

m. p. 150-151°C

実施例7

1-(4-ニトロベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート

4-ニトロベンジルクロライド15.442g (0.09モル)と4-シアノピリジン3.123g (0.03モル)をメタノール40mlに溶解し、40°Cで3日間かきまぜた。反応終了後溶媒を減圧留去し、残渣へ水-エーテルを加え、未反応原料をエーテル層へ抽出し、塩化物を含む水層へヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム7.764g (0.03モル)を加え、生成する沈澱を吸引口過し、洗浄、乾燥して題記化合物を得た。

m. p. 167-168°C

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08F 4/00

4/06

C08G 59/50

識別記号

MFJ

MEH

NJA

庁内整理番号

F I

C08F 4/00

4/06

C08G 59/50

技術表示箇所

MFJ

MEH

NJA